Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz viskoser Farbstofflösungen bei Anregung in verschiedenen Absorptionsgebieten

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Lothar Grisebach

aus Jena

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Januar 1935

Tag der Promotion 11. Dezember 1935

406

Referenten: Dr. W. Orthmann
Prof. Dr. A. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung

So dankbar organische Farbstoffe in ihren Lösungen, an denen das Phänomen der Fluoreszenz zuerst in die Augen fiel, auch heute noch für die experimentelle Untersuchung sind, so undankbar aber sind sie für die theoretische Erklärung, wegen des komplizierten Aufbaus ihrer Moleküle. Trotzdem gelangte man in vielen Fällen lange zu verblüffend einfachen und anschaulichen Deutungen mit der Annahme linearer[1] Oszillatoren, wenn man die Frage nach der Lokalisation dieser Fluorophore im grossen Farbstoffmolekül erst einmal offen liess. Zu dieser Vorstellung führte die Untersuchung der polarisierten Fluoreszenz.

Wenn man das erregende Licht linear polarisiert, so zeigt sich die Fluoreszenz der Farbstoffe in gewissen Lösungsmitteln partiell linear polarisiert. Und zwar wächst der Polarisationsgrad mit der Zähigkeit der Lösung, übersteigt aber nie den Wert $\frac{1}{2}$. Dabei ist der Polarisationsgrad folgendermassen definiert. Man denke sich in dem fluoreszierenden Volumen ein rechtwinkliges Koordinatensystem xyz, dessen x-Achse mit der Richtung des anregenden elektrischen Vektors, und dessen z-Achse mit der Beobachtungsrichtung zusammenfällt. Zerlegt man sämtliche im Fluoreszenzlicht enthaltenen Schwingungsamplituden allgemein elliptischer Form in ihre drei linearen Komponenten auf diesen Achsen, so sind dem Beobachter nur die x- und die y-Komponenten sichtbar. Nennt man die Summe dieser Komponenten bezw. A_x und A_y, so ist der Polarisationsgrad

$$p = \frac{A_x^2 - A_y^2}{A_x^2 + A_y^2} = \frac{I_x - I_y}{I_x + I_y}$$

Wenn man als absorbierende und emittierende Zentren vollkommen anisotrope Oszillatoren annimmt, die in der Lösung gleichmässig alle Richtungen besetzt halten, so werden diese durch eine einfallende linear polarisierte Welle mit einer Amplitude erregt, die dem Cosinus des Winkels zwischen ihrer Richtung und der Schwingungsrichtung des eingestrahlten Lichtes proportional ist. Die genaue Ausrechnung ergibt für p den oben genannten Wert $\frac{1}{2}$. Er ist nur ein Grenzwert, da je nach der Lebensdauer des angeregten Zustandes und der Beweglichkeit der Moleküle im Lösungsmittel die Oszillatoren in der Zeit zwischen Aufnahme und Abgabe ihrer Strahlungsenergie in andere Raumwinkel hineindiffundieren können. Dadurch wird grössere oder vollkommene Depolarisation in wenig viskosen Lösungen ebenso wie hohe Polarisation bei Stof-

---

1) Die Bezeichnung linear sagt nichts aus über die Art der Bindungskraft, ist also nicht gleichbedeutend mit "harmonisch", sondern mit "vollkommen anisotrop", d.h. nur auf einer Geraden schwingungsfähig.

fen mit sehr geringer Lebensdauer erklärt. Die mathematische Beziehung zwischen Lebensdauer, Zähigkeit des Lösungsmittels und Polarisationsgrad ist von Lewschin[2] sowie von F.Perrin[3] abgeleitet worden.

Bei den Versuchen, die diese Vorstellungen gut bestätigten, wurde zur Anregung meist ein willkürlicher Wellenlängenkomplex, Kohlebogen- oder Hg-Emission mit oder ohne Ultraviolett verwendet. Das war gerechtfertigt durch die wiederholt bestätigte Tatsache, dass durch alle Wellenlängen stets dieselbe Fluoreszenzbande hervorgerufen wird[4]. Nun ändert sich aber die Polarisation dieser Bande in auffallender Weise mit der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Nach der Untersuchung von Wawilow[5] nimmt der Polarisationsgrad p zuerst mit der Wellenlänge ab, wird an einer Stelle sogar negativ - d.h. die bevorzugte Schwingungsrichtung des Sekundärlichtes ist um 90° gedreht gegenüber der des Primärlichtes - , im kurzwelligen Ultraviolett steigt p wieder zu positiven Werten an. Bei Rhodamin B und Magdalarot konnte Wawilow noch einen zweiten Abfall konstatieren sowie bei Aesculin vor dem ersten Abfall einen kleinen Anstieg des Polarisationsgrades von Blau nach Violett. Wawilow erblickt in diesem Verlauf den Ausschnitt aus einer allgemeinen periodischen Funktion, sodass er glaubte, nicht einen neuen Mechanismus in den verschiedenartigen Molekülen zur Erklärung heranziehen zu müssen, sondern die depolarisierende Wirkung des stossenden Lichtquants[6].

Die vorliegende Untersuchung aber geht von der Vermutung aus, dass zur Erklärung dieser Erscheinung die Vorstellung von dem Mechanismus der Fluoreszenz abzuändern sei, dass vielleicht mehrere untereinander in Energieaustausch stehende Teile des Moleküls an dem Prozess beteiligt seien[7], und sie unternimmt es demgemäss bei einigen Farbstofflösungen in Glyzerin die Frequenzabhängigkeit des Polarisationsgrades mit dem Absorptionsspektrum zu vergleichen[8]. In einem ersten Teil der Untersuchung wurden die Polarisationsgrade an einigen Lösungen für eine möglichst grosse Anzahl von Erregerfrequenzen gemessen als Bestätigung und

---

2) Lewschin, W.L.: Zeitschr.f.Phys.34,330,1925.
3) Perrin,F.: C.R.182, 219.
4) Jablonski, C.R. Soc.Pol.Phys. 7, 1, 1926.
Szczeniowski, C.R. Soc.Pol.Phys. 8, 60, 1927.
5) Wawilow, S.I.: Zs.f.Phys.55, 690, 1929.
6) Wawilow, l.c.
7) Jablonski, A.: Bull.Int.Acad.Polon.Nr.137, 14, 1934.
8) Auf einen gewissen gesetzmässigen Zusammenhang wies bereits P.Fröhlich hin, indem er zeigte, dass sich die Depolarisation der Fluoreszenz verstärkt, je mehr man sich mit der Einstrahlung von dem langwelligsten Absorptionsmaximum entfernt. Zs.f.Phys.35, 193, 1926.

Erweiterung der Resultate von Wawilow und Mitra[9]. Im Anschluss daran wurden auch Versuche mit elliptisch polarisierter Einstrahlung gemacht, die im zweiten Teil beschrieben werden. Die dritte und wichtigste Aufgabe bestand in der Bestimmung der Absorptionskurven.

1. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes.

Erst kürzlich[10] wurde wiederum bestätigt, dass sich der Polarisationsgrad innerhalb der Fluoreszenzbande nicht ändert[11]. Man polarimetriert deshalb die Emission in ihrer Gesamtheit. Wie allgemein üblich diente dazu eine Savart'sche Platte mit kompensierendem Glasplattensatz. Die Platte war in geeigneter Weise kombiniert mit einem doppelbrechenden Prisma und einer Lupe, ähnlich wie bei allen verwandten Analysatoren, für welche das in Zukunft nicht besonders erwähnt werden soll. Durch ein solches Savart'sches Polariskop hindurch betrachtet gibt polarisiertes Licht ein mit Interferenzstreifen durchzogenes Gesichtsfeld, analog einem Babinet'schen Kompensator, nur mit dem Unterschiede, dass es sich bei diesem um Streifen gleicher Dicke und nicht gleicher Neigung handelt. Die Messmethode besteht darin, durch Drehen des Glasplattensatzes, mit dem die partielle Polarisation des untersuchten Lichtes kompensiert wird, die Streifen zum Verschwinden zu bringen. Je nach der Stärke der Polarisation wurden 4 oder weniger Glasplatten verwendet. Sie waren so gefasst, dass ihre Drehachse um mindestens 90° nach rechts oder links in der Ebene senkrecht zur Beobachtungsrichtung geschwenkt werden konnte. Die Polarisationsgrade wurden nicht wie gewöhnlich aus den Winkeln des Glasplattensatzes berechnet, sondern einer Eichung entnommen, die von Herrn A.F.Turner nach einer in seiner Arbeit beschriebenen empirischen Methode angefertigt worden ist.[12]

Die Messungen wurden sowohl longitudinal mit polarisierter, als auch transversal mit unpolarisierter Anregung ausgeführt. Dem entsprach das für die fluoreszierende Lösung bestimmte Quarzgefäss. Es besass nach drei Seiten Fenster aus geschmolzenem Quarz (Durchmesser 20 mm). Dem Seitenfenster gegenüber befand sich ein Rayleight'sches Horn, in dem sich die rückwärts gerichtete Strahlung verfangen sollte, statt als Reflex zur Beobachtung zu gelangen.

---

9) Mitra, S.M.: Indian Journal Phys. 8, 171, 1933.
10) Mitra, l.c.
11) Wawilow, S.I.: Zs.f.Phys. 32, 721, 1925.
12) Von E.Gaviola und P.Pringsheim (Zs.f.Phys.24, 24, 1924) sind zwei mit und ohne Berücksichtigung der Vielfachreflektion errechnete Eichkurven nebeneinandergestellt worden. Die Turner'sche Kurve liegt ziemlich genau zwischen diesen beiden. Sie liefert um 20% grössere Werte als die Rechnung mit Korrektion. A.F.Turner, Diss. Berlin.

Die zu untersuchenden Substanzen, es waren Fluoreszein-Natrium, Eosin, Rhodamin B und Aesculin, wurden in einem besonders reinen Glyzerin gelöst. Die Konzentrationen der Farbstoffe in ihren Lösungen waren sehr klein. Vor allem sollten sie sich ausserhalb des Gebietes befinden, in dem Fluoreszenz-Auslöschung durch Konzentrationserhöhung eintritt, welches bei etwa $5.10^{-4} g/cm^3$ beginnt. Ferner wurden sie noch, wenn nötig, so weit herabgesetzt, dass der fluoreszierende Kegel für die Mehrzahl der Frequenzen genügend tief in das Gefäss vordrang, um eine Beobachtung durch das Seitenfenster zu ermöglichen. Die Leuchtdichte in Richtung der Einstrahlung wurde dadurch nicht verringert, da das Gefäss genügend dick war. Wenn sich manchmal nur der Längsbeobachtung eine messbare Helligkeit bot, so konnte dafür in anderen Fällen nur bei Querbeobachtung eine ausreichende Intensität erhalten werden, da für diese das anregende Licht nicht durch ein Polarisationsprisma geschwächt zu werden braucht. Deshalb ergänzen sich die auf diese zwei Arten erhaltenen Kurven in manchen Punkten. Die absoluten Werte des Polarisationsgrades sind bei Querbeobachtung und Anregung mit natürlichem Licht zwar kleiner, aber in einem bestimmten von Wawilow und Lewschin[13] berechneten Verhältnis.

Die Schwierigkeit, genügende Intensität bei einer möglichst grossen Anzahl von Messpunkten zu erhalten, gab den Lichtquellen ihre besondere Bedeutung. Es gelang nicht, den Frequenzbereich wesentlich über die Hg-Linie 2537 A.E. hinaus ins Ultraviolette auszudehnen, was mit einer Zinklampe (Osram) und einem Cadmiumbogen (Gabor) versucht wurde. Auch prinzipiell wäre dies nur bei Querbeobachtung möglich gewesen, da der Kalkspat des im übrigen ultraviolettdurchlässigen Polarisationsprismas in diesem Bereich zu absorbieren beginnt. Aus dem Hg-Spektrum erzeugten ausser den bekannten Hauptlinien in einigen Fällen auch schwächere ultraviolette Linien oder Linienkomplexe visuell messbare Fluoreszenzen. Im Sichtbaren konnten ausserdem die grünen Linien einer Tl-Dampf- und einer Mg-Dampflampe (beide von Osram) sowie die blauen Cd-Linien verwendet werden. Der Cd-Quarzbrenner (Gabor) enthielt vor allem eine grosse Anzahl U.V.-Linien. Leider reichte seine Lebenszeit nur für einen Teil der Messungen aus. Er konnte später für die Aufnahme der Absorptionskurven durch die Freundlichkeit von Herrn Dr.Krefft durch eine Cd-Kleinlampe (Osram) mit U.V.-Glas ersetzt werden, die im Ultraviolett allerdings nur noch die kräftige Linie 3260 A.E. lieferte.

Das Licht dieser Metalldampflampen wurde zerlegt durch einen Quarzdoppelmonochromator, wie er von Pohl häufig beschrieben ist[14]. Seine beiden Prismen konnten auch durch Glasprismen er-

---

13) Wawilow, S.I. u.Lewschin, W.L.: Zs.f.Phys.16, 135, 1923.
14) Zuerst angewandt von Lehmann, Ann.d.Phys. 5, 638, 1901. Pohl, Naturw., 15, 433, 1927.

setzt werden. Die Breite der drei Spalte betrug 1 mm. Der mittlere war verschiebbar und ebenso wie der Austrittsspalt von einem fluoreszierenden Belag umgeben, der eine leichte Fokussierung auch der ultravioletten Linien erlaubte. Zu diesem Zweck wurden nur die beiden Linien L_2 und L_3 (Abb.1) symmetrisch zum Spalt S_2 verschoben. Eine Quarzlinse grossen Durchmessers bei

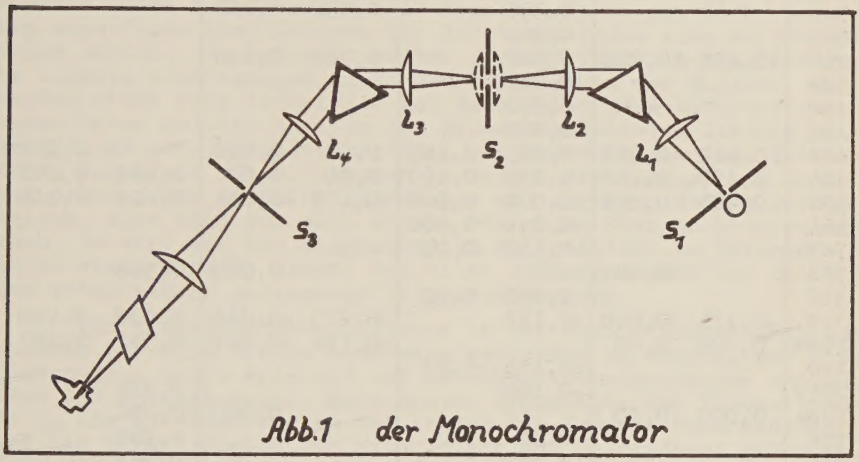


Abb.1 der Monochromator

nicht zu kleiner Brennweite brachte den Austrittsspalt oder die letzte Monochromatorlinse L_4 durch ein Foucault-Prisma hindurch in dem Fluoreszenzgefäss zur Abbildung. Das Foucault war ein besonders grosses Exemplar, was dem Energieertrag sehr zustatten kam.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Werte unter $p_{\parallel}$ gelten für die mit linear polarisiertem Licht angeregte Fluoreszenz. Dabei wurde mit Ausnahme des durch ein $\perp$-Zeichen angemerkten Wertes parallel zur Richtung der Einstrahlung beobachtet. Die Beobachtungsrichtung ändert das Resultat nicht[15]. Die $p_{\perp}$ sind erhalten bei unpolarisierter Anregung. In diesem Fall ist selbstverständlich nur Querbeobachtung möglich. Die mit einem Stern gekennzeichneten Wellenlängenangaben sind die arithmetrischen Mittel der Wellenlängen je zweier eng benachbarter wenig intensiver Linien, die gleichzeitig eingestrahlt wurden. Zwischen Fluoreszenzgefäss und Polarimeter befanden sich stets zum Monochromator komplementäre Filter. Werten, die trotzdem durch die Mitwirkung gestreuten Primärlichtes eine Erhöhung erfahren haben können, ist ein ? hinzugefügt. Bei diesen liegt die anregende Frequenz schon innerhalb der Fluoreszenzbande. Auch das Didymfilter, des-

15) Dies trifft nach Wawilow S.I. (Zs.f.Phys.55, 690, 1929) nur für Erregung mit längeren Wellen zu.

Tabelle 1

λ	Fluoreszein		Eosin		Rhodamin B		Aesculin	
mμ	$p_{\parallel}$	$p_{\perp}$	$p_{\parallel}$	$p_{\perp}$	$p_{\parallel}$	$p_{\perp}$	$p_{\parallel}$	$p_{\perp}$
Hg 578+				?0,274		?0,297		
Hg 546			?0,392		0,398	0,262		
Tl 535			0,352					
Mg 517	?0,455	?0,283	0,368		0,385	0,240		
Cd 509			0,367					
Cd 480			0,370					
Cd 466			0,374					
Hg 436	⊥0,442	0,262	0,355	0,199	0,00	0,000		0,256
Hg 405	0,438	0,257	0,270	0,160	0,00	0,00	0,405	0,262
Hg 366	0,403	0,239	0,000	0,000	-0,173	-0,064	0,418	0,248
Cd 361			-0,054	0,000				
Cd 343+			-0,132	-0,03				
Hg 334		0,00				0,000	0,388	
Cd 326			0,000	0,00				
Hg 313	-0,121	-0,050	-0,112		-0,210	-0,068	0,380	0,200
Hg 299+	0,000	0,00			-0,194	-0,063	0,357	0,187
Cd 298			-0,135	-0,03				
Cd 285+			-0,109				0,332	
Hg 278+	0,000	0,00				0,000	0,290	
Cd 276			0,00				0,280	
Cd 266			0,222				0,234	
Hg 265	0,00	0,00			0,281	0,162	0,225	0,123
Hg 254	0,186	0,127	0,254		0,324	0,180	0,133	
Hg 248	0,190							
Cd 233							0,000	

sen scharfer Absorptionsstreifen genau mit der Hg-Linie 578+mμ zusammenfällt, war nicht kräftig genug, um jeden Zweifel an der Stichhaltigkeit der für diese Linie erhaltenen Resultate zu beseitigen.

Die Messgenauigkeit ändert sich mit der Intensität und Ausbeute der Linien. Einzelne Messungen liessen sich nur durchführen nach halbstündiger Dunkeladaption der Augen. Aus der Zahl der in der Tabelle aufgeführten Stellen lässt sich der Fehler folgendermassen ersehen: Die dritte Zahl nach dem Komma ist angegeben, wenn die Fehlergrenze sicher kleiner ist als ±1 in der zweiten Stelle. Das Fehlen der dritten Zahl bedeutet, dass die Werte nur geschätzt sind, etwa wenn bei sehr geringer Intensität schwache Streifen gesehen wurden, deren Auslöschungspunkt nicht mehr mit Sicherheit einzustellen war, oder wenn ihre Anwesenheit überhaupt in Zweifel stand.

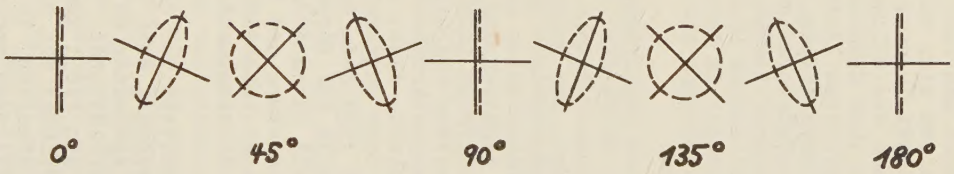
2. Fluoreszenzerregung mit elliptisch polarisiertem Licht.

Die Tatsache, dass die von linear polarisiertem Licht angeregte Fluoreszenz noch nie höher als zu 50% polarisiert gefun-

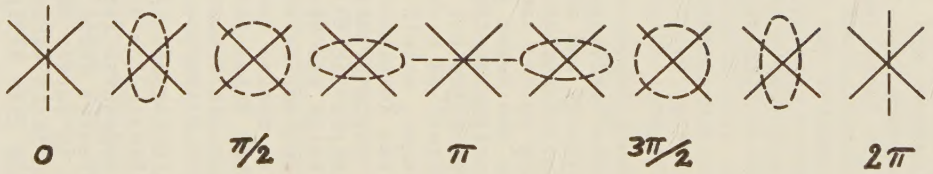
den worden ist, ist ein notwendiger, aber kein hinreichender Beweis für den vollkommen anisotropen Oszillator, denn müsste man aus anderen Gründen einen isotropen Oszillator fordern, so liessen sich allenfalls andere depolarisierende Faktoren finden, um es verständlich zu machen, dass die Fluoreszenz nicht zu 100% polarisiert ist. Die Untersuchung der Polarisationseigenschaften einer von elliptischem Licht erregten Fluoreszenz soll nun eine direkte Probe auf dieses Modell abgeben. Denkt man sich vollkommen anisotrope Oszillatoren und lässt auf diese eine elliptische Welle fallen, die man sich vorher zerlegt denkt in zwei kohärente lineare Schwingungen längs den Hauptachsen der Ellipse, so werden diese nach Absorption und Reemission ihre Kohärenz verloren haben und die Analyse des Fluoreszenzlichtes liefert keine Ellipse mehr, sondern partiell-lineare Polarisation. Hat man es im Gegenteil mit vollkommen isotropen Oszillatoren zu tun, von denen jeder in allen Richtungen mit gleicher Stärke erregt werden, also auch für sich allein die ganze Ellipse beschreiben kann, so wird man die eingestrahlte Elliptizität im Sekundärlicht wiederfinden; ebenso bei allen Zwischenformen nur mit einem entsprechend geringeren Polarisationsgrad.

Für diesen Versuch brauchte in der eben beschriebenen Apparatur nur eine kleine Aenderung getroffen zu werden. Der Glasplattensatz wurde entfernt und zwischen Foucault-Prisma und Gefäss ein Babinet-Soleil-Kompensator eingefügt. Das Foucault wurde in die 45°-Stellung zu den Achsen des Kompensators gedreht und die Savart-Platte von neuem gegen den Polarisator gekreuzt. Wenn man nun das Fluoreszenzgefäss aus dem Strahlengang herausnimmt und das vom Babinet-Soleil direkt gelieferte Licht in der Savart-Platte betrachtet, so sieht man Streifen, die sich durch das Gesichtsfeld bewegen, sobald man den Gangunterschied verändert, d.h. den Keil des Kompensators verschiebt. Lässt man den Polarisator bei den Gangunterschieden 0, $\lambda/2$ oder ganzzahligen Vielfachen davon lineares Licht liefern und fügt dann das Gefäss wieder ein, so zeigt die Savart-Platte in der Farbe der Fluoreszenz die schwächeren Streifen partiell linearer Polarisation. Diese Streifen müssen nun bei Verschiebung des Kompensatorkeiles in gleicher Weise ohne wesentliche Intensitätsveränderung wandern, wenn die Fluoreszenz die Schwingungsänderungen des erregenden Lichtes mitmacht.

Der Babinet-Soleil-Kompensator war gekittet und deshalb Ultraviolett-undurchlässig. Um diese Untersuchung auch in das Erregungsgebiet der negativen Polarisation ausdehnen zu können, wurde er teilweise ersetzt durch ein Glimmerblättchen. Durch Drehen eines solchen in seiner Ebene gegen ein Nicol kann man, wenn es dem benutzten Licht einen Gangunterschied von mindestens $\lambda/4$ erteilt, ebenfalls alle Elliptizitäten erhalten. Im Unterschied zu einem Quarzkeil entstehen diese Ellipsen durch Zusammensetzung zweier zueinander senkrechter Schwingungen stets gleichen Phasenunterschiedes, aber verschiedener Amplitudenverhältnisse. Die Abb.2 veranschaulicht die zwei Bogen von Ellipsen, die man erhält, wenn man einmal ein $\lambda/4$ -Blättchen in



a. Ellipsen eines λ/4-Glimmerblättchens



b. - und eines Babinet-Soleil-Kompensators

Abb. 2

seiner Ebene um 180° dreht und ein andermal den Gangunterschied eines Babinet-Soleil von 0 bis 2π verändert (Die ungewohnte Darstellung der Abb.2b kommt zustande, wenn man sich die Kompensatorachsen gegen das senkrecht stehende Nicol justiert denkt, statt umgekehrt). Die Savart'sche Platte als Analysator versteht auch die Glimmerellipsen so, als wären sie durch verschiedene Gangunterschiede zustande gekommen. Aus dem Vergleich der Figuren 2a und 2b erkennt man also leicht, dass das Streifensystem der die Folge 2a analysierenden Platte schon nach Durchlaufen einer halben Streifenbreite ($\lambda/2$) wieder in seine Ausgangsstellung zurückgekehrt sein muss. Das Nacheinander der Ellipsen des $\lambda/4$-Blättchens sieht also in der Savart-Platte folgendermassen aus: Die Streifen verschieben sich um $\lambda/4$ nach einer Seite, kehren um, wandern dann ebenso weit nach der anderen Seite und wieder zurück. Dabei wechselt auch ihre Intensität, da die Ellipsen keine feste Achsenstellung haben. Wie früher muss auch diese Bewegung am Fluoreszenzlicht bemerkbar sein, wenn es den verschiedenen Schwingungsformen des anregenden Lichtes zu folgen vermag.

Bei der Ausführung des Versuches wurde die Savart-Platte durch einen Babinet-Kompensator ersetzt, und zur besseren Verfolgung der Bewegungen wurde eine Marke auf seiner Oberfläche angebracht. Im übrigen wurde dieselbe Vorsicht gegenüber falschem Licht geübt wie früher. Die fluoreszierende Substanz war Fluoreszein-Na. Bei Einstrahlung der Hg-Linien 3132 A.E. und 3655 A.E. wurde der Glimmerpolarisator verwandt, für Hg 4358 A.E. und 4047 A.E. der Babinet-Soleil-Kompensator. Das Resultat ist für alle Linien das gleiche. Die Streifen des Fluoreszenzlichtes wandern nicht, während das eingestrahlte Licht die Schwingungsformen der Abb.2 durchläuft. Sie sind am stärksten für lineares Licht und werden schwächer, bis sie bei zirkularem gänzlich verschwinden. Ist der Polarisator ein Babinet-Soleil, so tauchen sie dann, um $\lambda/2$ versetzt, wieder auf, entsprechend dem Umklappen der Hauptschwingungsrichtung. Dieser Vorgang wurde mir von einem zweiten Beobachter ohne Zweifel bestätigt. Ein Oszillator des fluoreszierenden Moleküls versteht also alliptisches Licht nicht anders wie ein Nicol'sches Prisma, zirkulares scheint ihm natürliches, elliptisches partiell polarisiertes Licht.

3. Messung der Absorptionskoeffizienten.

Zur Ausmessung der Absorptionsspektren der Farbstofflösungen diente die denkbar einfachste Anordnung. Das aus dem Monochromator austretende Licht wurde, nachdem es das Absorptionsgefäss durchsetzt hatte, von einer lichtelektrischen Zelle photometriert. Um bei dieser Methode Irrtümer zu vermeiden, müssen in erster Linie zwei Umstände bedacht werden: Die spektrale Energieverteilung der Lichtquelle und die selektive Empfindlichkeit der Zelle. Denn der Anteil an fehlerhaftem Licht wird umso grösser sein, je geringer die Intensität der ausgewählten Linie im Verhältnis zu den anderen ist, und umso wirksamer, je geringer die Empfindlichkeit der Zelle für diese Frequenz im Verhältnis zu ihrer Empfindlichkeit auf die hauptsächlichsten Schmarotzerfrequenzen ist. Einwandfreie Bedingungen sind offenbar

dann erreicht, wenn Lichtquelle wie Photozelle für jede Linie so gewählt wurden, dass diese unter allen in derselben Lampe enthaltenen Linien den grössten Photostrom fliessen lässt. Mit anderen Worten, sie muss im Maximum einer Kurve liegen, die eine multiplikative Superposition der spektralen Energieverteilung in der Lampe und der Empfindlichkeitskurve der Zelle darstellt und welche man erhält, indem man einfach die Photoströme bestimmt, die jede Frequenz, so wie sie in der Lampe enthalten ist, bewirkt.

Will man dies durchführen, so muss man verlangen, dass die Intensitätsverhältnisse der aus dem Monochromator austretenden Linien einigermassen den Intensitätsverhältnissen in der Lichtquelle entsprechen. Dies war aber bei dem bisherigen Strahlengang im Monochrometer nicht der Fall. Denn die verschiedenfarbigen Strahlenbündel, die von dem Spalt S_2 ausgewählt werden, leuchteten die Linsen L_3 und L_4 in ganz verschiedener Weise aus (Abb.1). Dem konnte abgeholfen werden durch Einfügung zweier neuer Quarzlinsen in unmittelbarer Nähe und zu beiden Seiten des Spaltes S_2, wie es bei dem von Kipp und Zonen in Delft nach den Angaben von van Cittert hergestellten Apparat geschieht[16]. Diese Linsen müssen dieselbe Brennweite haben wie alle übrigen Monochromatorlinsen und bilden zusammen die Linse L_2 auf der Linse L_3 ab. Der Lichtfleck auf L_3 wandert, da der Lichtfleck auf L_2 , dessen Abbild er ist, durch das Prisma schon in seine Farben aufgespalten ist, noch ein wenig aber nicht mehr über den Rand der Linse hinaus. Diese Anordnung hatte gleichzeitig den Vorteil, die Intensität im allgemeinen zu vergrössern, was für die schwächeren Linien des Ultraviolett sehr wünschenswert war.

Das Maximum der soeben definierten Wirkungskurve, wie sie kurz genannt sei, liegt für eine von Herrn Prof.Pringsheim im Laboratorium angefertigte K-Zelle und einen Hg-Bogen von Heräus bei der blauen Linie 4358 A.E. Aber selbst Hg 578 $m\mu$, die langwelligste unter allen benutzten Linien, hatte eine sehr bequem messbare lichtelektrische Wirkung auf diese Zelle, obgleich die Höhe der Kurve an dieser Stelle nur 2,5% ihrer maximalen Höhe betrug. Infolgedessen war es möglich, durch geeignete Filter die Wirkungskurve für jede sichtbare Linie in ihre günstigste Form abzuwandeln. Geeignet für die Linie 4047 A.E. war ein Corning-Violett-Glas, für die grünen und gelben Linien Schott'sche Gelb- oder Orangegläser.

Auf diese Weise wurde es möglich, mit einer Zelle im ganzen sichtbaren Spektralgebiet auszukommen. Aber der Umstand, dass auch die ultravioletten Linien, auf dem Umweg über eine in der Glaswand erregte Fluoreszenz, eine lichtelektrische Wirkung ausübten, zeigte die Möglichkeit, die gleiche Zelle mit einer zweckmässig gewählten Fluoreszenz auch im Ultravioletten hinreichend zu sensibilisieren. Zweckmässig hierfür ist natürlich eine blaue Fluoreszenz, die ungefär in dem Empfindlich-

---

16) Lehmann, Ann.d.Phys. 39, 57, 1912.

keitsmaximum der Zelle liegt. Demgemäss wurde eine wässerige Lösung von Chininsulfat in einem flachen Quarztroge unmittelbar vor die Zelle gebracht. Die Konzentration wurde so hoch gewählt, dass die Fluoreszenz auf die Eintrittsfläche des Gefässes beschränkt blieb. Proportionalität der Sekundäremission mit der Primärintensität ist in beliebig weiten Grenzen bei flüssigen Lösungen, deren Fluoreszenz eine äusserst kurze Lebensdauer hat, zu erwarten. Sie wurde jedoch geprüft und bestätigt gefunden. Die mit Hilfe des Fluoreszenztroges sensibilisierte Zelle besitzt nun im Ultravioletten auch eine bestimmte spektrale Empfindlichkeitsverteilung, die offenbar gegeben ist durch die Absorptionskurve des Chinin-Sulfat. Ueberlagert sich dieser wieder die Energieverteilung des ultravioletten Bereiches einer Hg-Lampe, so ergibt sich ein ständiges Ansteigen der fluoreszenzerregenden Wirkung nach längeren Wellen. Da es aber an Filtern fehlt, die das kurzwellige Ultraviolett gegenüber dem langwelligen bevorzugt durchlassen, nicht aber an solchen, die das Gegenteil tun, so ergibt sich daraus deren Verwendung als Lichtverschlussklappen, wie es in der Ultrarot-Spektroskopie allgemein üblich ist. So wurde als Unterbrecher für die Strahlung unter 3000 A.E. eine gewöhnliche Glasplatte, für die Linien oberhalb ein Schott- oder Corning-U.V.-Glas verwendet. Durch eine solche Klappe fällt das falsche Licht längerer Wellen stets auf die Zelle und lässt einen O-Strom fliessen, der jeweils in Abzug gebracht werden kann. Weit mehr als das ultraviolette gebietet das blaue Streulicht, das auf dem direkten Wege der geometrischen Abbildung durch das Chinin-Sulfat hindurch in die Zelle gelangen kann, diese Vorsicht. Zu den Quellen falschen Lichtes, die im O-Strom[17] mit berücksichtigt werden, gehört auch die in den Absorptionsgefässen auftretende Fluoreszenz. Sie liegt in drei von vier Fällen in dem wenig wirksamen grün-gelb-roten Spektralgebiet.

Die beiden Absorptionsgefässe bestanden aus je zwei kristallinen Quarzplatten senkrecht zur optischen Achse geschnitten (Ø 35 mm, Dicke 3 mm), die von zwei Seiten gegen einen polierten Messingring gedrückt wurden. Solche Gefässe werden, wenn sie gefüllt sind, schon allein durch Adhäsion zusammengehalten. Die Dicken der beiden Messingringe stimmten um ein Hundertstel Millimeter überein. Die Gefässe waren in geeigneten Fassungen auf einer Gleitschiene so aufgestellt, dass jedes schnell an die Stelle des anderen im Strahlengang gebracht werden konnte. In dem einen befand sich die Lösung, im anderen das Lösungsmittel. Ihr Platz im Strahlengang war dicht hinter dem Austrittsspalt des Monochromators. Der Umstand, dass die Gefässe in verschiedenem Masse prismatisch und nicht planparallel waren, bewirkte bei ihrer Vertauschung eine Verschiebung des Spaltbildes. Wenn sich dies Bild auf der empfindlichen Schicht der Zelle befunden hätte, wäre, wegen der ungleichmässigen Empfindlichkeit dersel-

17) Er war von der Grössenordnung 10^{-13} Ampère und betrug bei allerkleinsten Intensitäten etwa 10% des gesamten Stromes.

ben, eine solche Verschiebung Ursache grober Fehler geworden. Zu ihrer Vermeidung war die für ultraviolettes Licht gebrauchte Anordnung recht günstig, denn dort befand sich das Bild im Fluoreszenzgefäss,und das von ihm ausgehende diffuse Licht füllte die Eintrittsblende der Zelle voll aus. Dass eine Verschiebung des Bildes jetzt keine merkbare Wirkung hatte, wurde durch Proben bestätigt, bei denen die tatsächlichen Verhältnisse übertrieben waren. Anstelle des Fluoreszenzgefässes bei ultraviolettem unterbrach bei sichtbarem Licht eine Mattscheibe den geometrischen Strahlengang und erfüllte damit denselben Zweck. Eine kleine feste Kreisblende hinter den Absorptionsgefässen sorgte dafür, dass das Strahlenbündel nicht durch die Fassungen der Gefässe begrenzt wurde. Da der Winkel, mit dem das Bündel aus dem Spalt austrat, für verschiedene Farben nicht derselbe war, musste diese Blende ferner eine bestimmte Richtung und damit auch eine bestimmte Durchtrittsstelle im Gefässe definieren.

Obgleich alle diese Massnahmen die wirksame Intensität stark herabsetzen mussten, war es doch nicht notwendig, die Empfindlichkeit von Zelle und Messinstrument besonders hochzutreiben. Aus der Abb.3 ist die Schaltung der Zelle zu ersehen. Das Elektrometer diente lediglich als 0-Instrument. Der von dem Photostrom an dem hochohmigen Widerstand ($10^{10}\Omega$) erzeugte Spannungsabfall wurde zuerst grob mit dem Potentiometer P_1, dann genauer mit P_2, dem wieder von einem dritten Potentiometer P_3 nur etwa 2/10 V. zugeführt wurden, kompensiert. Als Voltmeter diente ein 10 Ohm-Instrument (Siemens) mit seinem 3-Voltbereich. Die an dem Instrument abgelesenen Kompensationsspannungen sind den Lichtintensitäten proportional, vorausgesetzt, dass man auf die Ermüdungserscheinungen der Zelle Rücksicht nimmt. Diese treten besonders hervor bei Spannungen nahe dem Entladungspotential. Bei der Photometrierung der schwächsten ultravioletten Linien betrug die Zellenspannung 140 - 150 V., sonst 50 - 100 V. Bei 160 V. pflegte die Zündung bereits eingetreten zu sein. Vor jeder Messung stand die Zelle einige Stunden unter Spannung und ein bis zwei Stunden unter der Einwirkung der zu messenden Lichtintensität. Waren, bei gleichzeitiger Anwendung hoher Zellenspannungen, die zu vergleichenden von Lösung und Lösungsmittel durchgelassenen Intensitäten sehr verschieden, so wurde die grössere der beiden mit einem rotierenden Sektor in bekanntem Masse auf die Grösse der kleineren herabgesetzt. Zwischen den einzelnen Ablesungen setzte die Bestrahlung der Zelle nur kurze Zeit aus, in der keine merkbare Erholung erfolgte.

Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, und zwar in Form von Absorptionskoeffizienten nach der Definitionsgleichung:

$$a = \frac{-1}{d} \ln D$$

Darin ist d die Dicke der absorbierenden Schicht, welche 2-6 mm betrug, D die Durchlässigkeit oder das Verhältnis der von Lö-

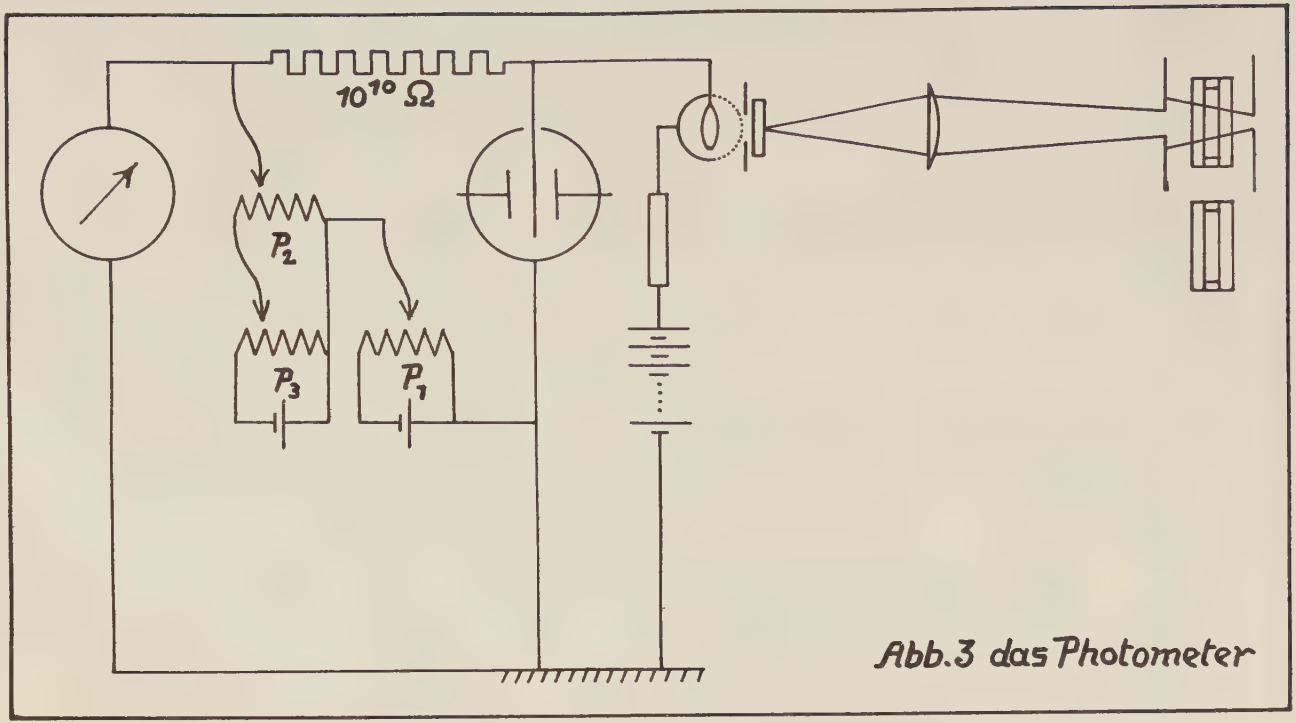


Abb.3 das Photometer

sung und Lösungsmittel durchgelassenen Intensitäten.

Tabelle 2

λ	Fluoreszein	Eosin	Rhodamin B	Aesculin
Hg 578+		0,460	0,383	
Hg 546		2,66	1,188	
Mg 517	0,0337	7,32	0,458	
Cd 509	0,0595	4,89	0,354	
Cd 480	0,142	2,32	0,0909	
Cd 466	0,162	1,60	0,0751	
Hg 436	0,364	1,08	0,0481	0,00
Hg 405	0,558	1,09	0,0751	0,00
Hg 366	0,333	1,39	0,135	0,119
Hg 334	0,276		0,158	0,164
Cd 326	0,276	2,39	0,240	0,178
Hg 313	0,325	3,40	0,342	0,180
Hg 299+	0,534	4,12	0,360	0,533
Hg 278+	0,903	4,76	0,385	0,539
Hg 265	0,862	6,73	0,498	0,174
Hg 254	1,04	8,17	0,464	0,0786

Die Werte haben nur relative Bedeutung, da die Konzentrationen der Lösungen nicht genau bekannt sind. Die relative Genauigkeit ist im Durchschnitt 1%. Die Schwankungen der Lichtquelle, denen in der Apparatur, etwa durch eine Zweizellen-Anordnung, nicht Rechnung getragen war, wurden durch Mittelung mehrerer Ablesungen genügend eliminiert. Das Durchlässigkeitsverhältnis der leeren Gefässe wurde bestimmt und in Rechnung gesetzt. Systematische Fehler, wie etwa Suspensionen in der Lösung, müssten alle Werte einer Spalte in derselben Richtung beeinflussen, da zwischen den einzelnen Bestimmungen kein Wechsel der Gefässe und ihres Inhaltes vorgenommen wurde. Eine solche Beeinflussung der Absolutwerte würde im Ultraviolett grösser sein, was aber für die augenblickliche Fragestellung belanglos ist. Auffallend an den Resultaten ist beiläufig die grosse Veränderung, die die sichtbare Absorptionsbande des Fluoreszeins im Glyzerin erleidet[18]. Schon ein flüchtiger spektroskopischer Vergleich mit einer wässerigen Lösung zeigt, dass im Wasser die Absorption nach einam scharfen Anstieg im Grünen schon bei etwa 5000 A.E. ihr Maximum erreicht hat, während sie im Glyzerin langsam nach dem violetten Ende des Spektrums hin zunimmt (Abb.4). Ein solcher Einfluss des Lösungsmittels ist von anderen Fällen her bekannt.

18) Die Absorptionskurve der wässerigen Lösung findet sich z.B. bei Lewschin, W.L., Zs.f.Phys. 43, 230, § 5.

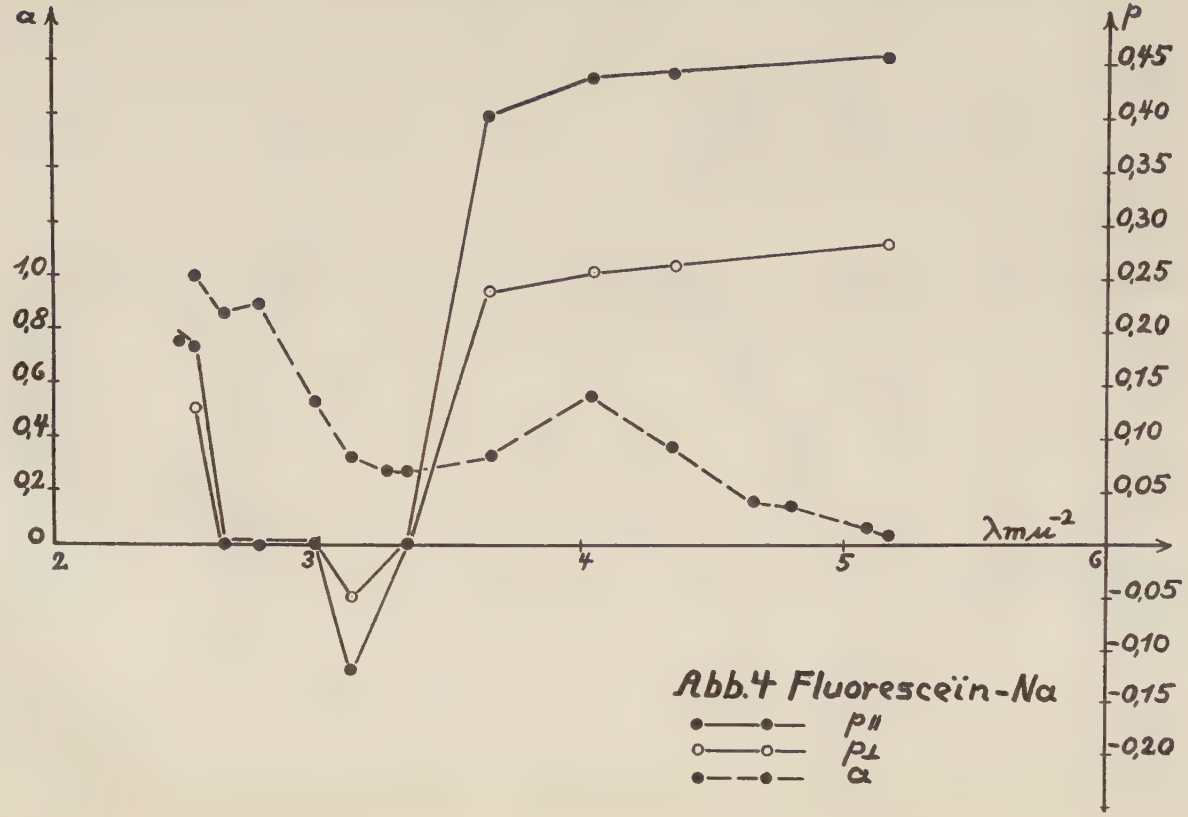


Abb. 4 Fluoresceïn-Na

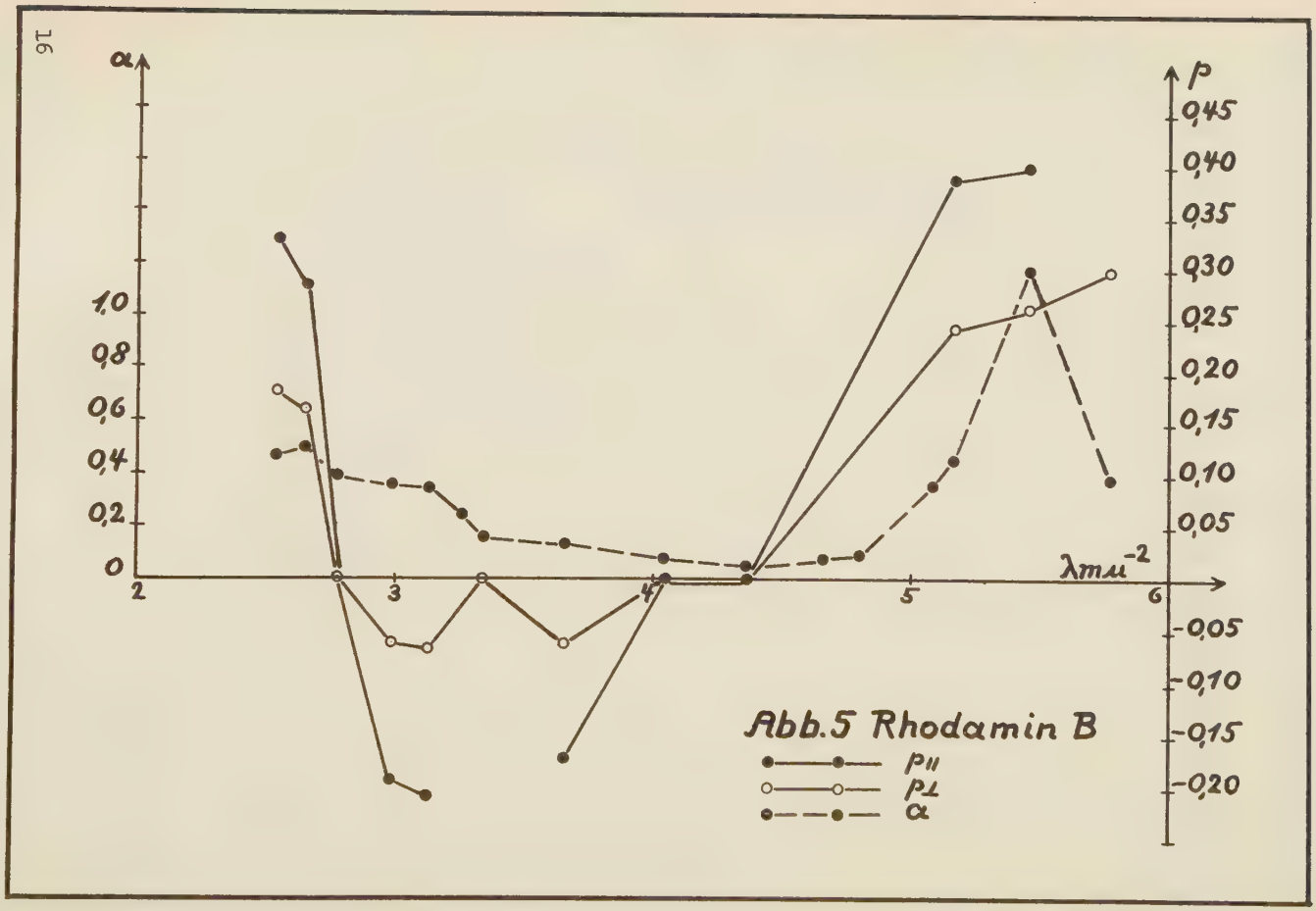
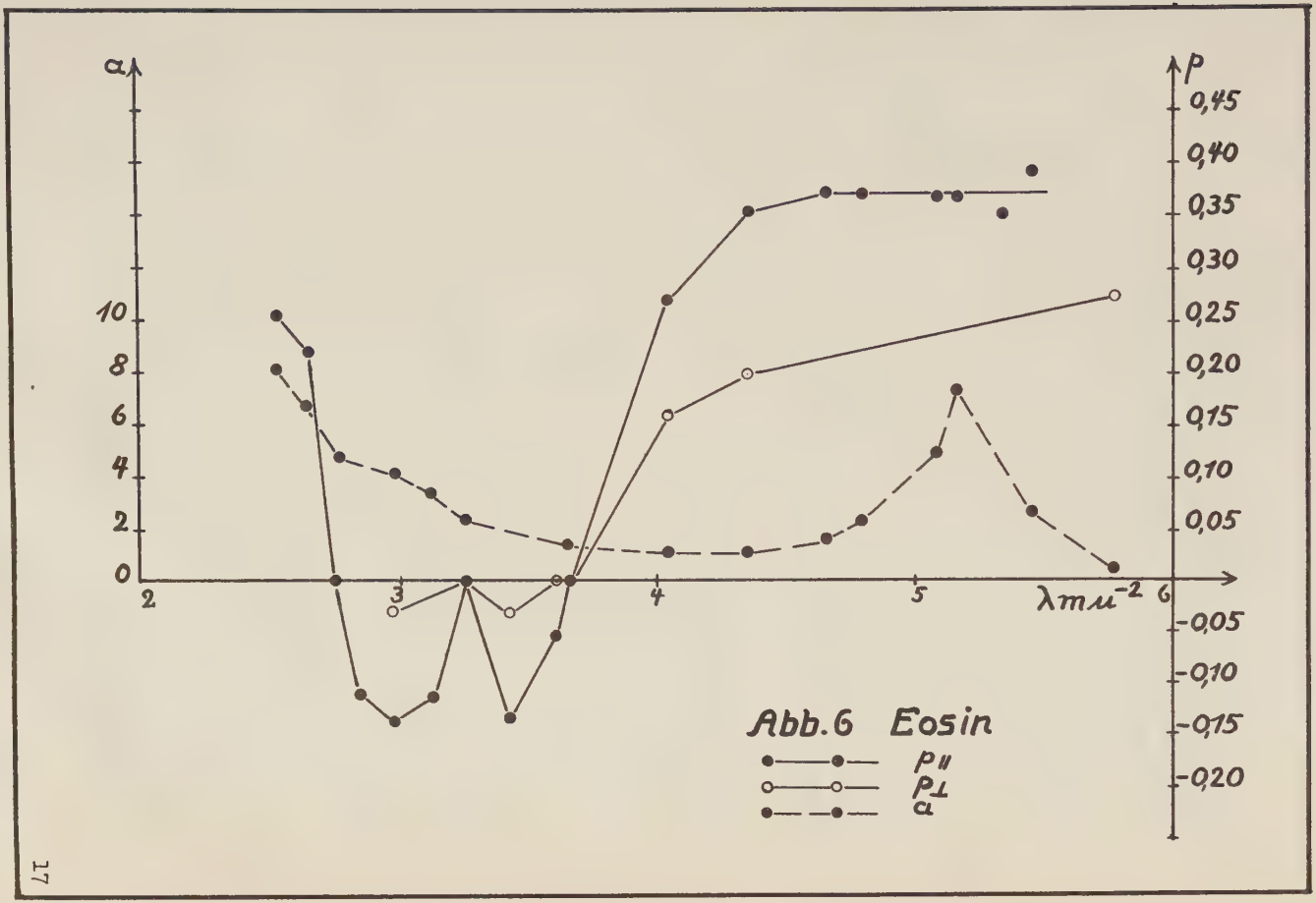


Abb.5 Rhodamin B


a
P
10
8
6
4
2
0
2
3
4
5
6
λmμ⁻²
0,45
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
-0,05
-0,10
-0,15
-0,20
Abb.6 Eosin
P∥
P⊥
a

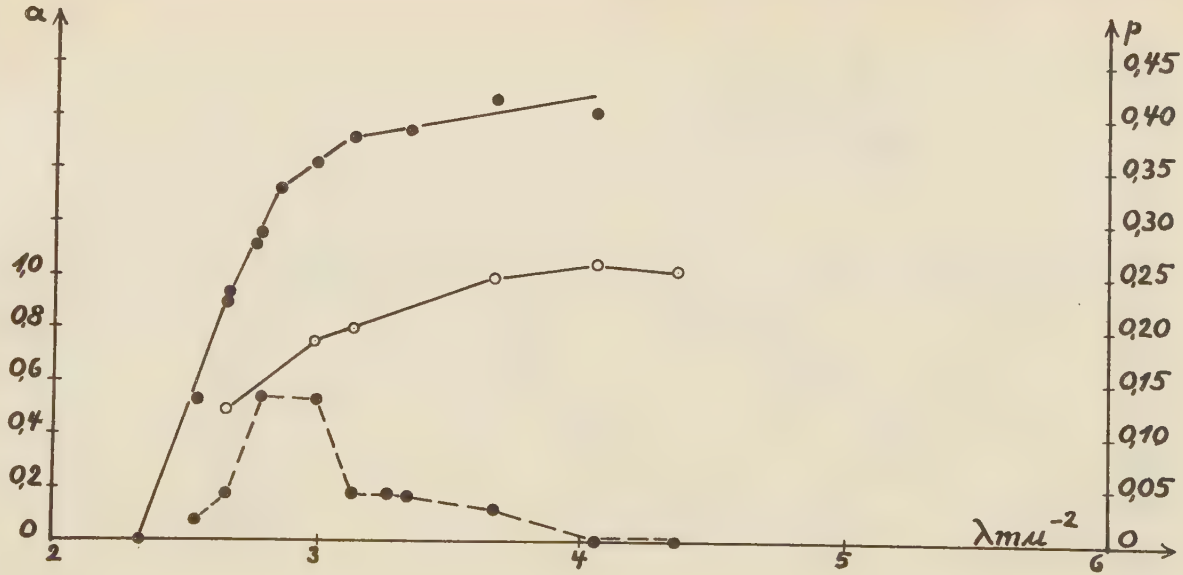


Abb. 7 Aesculin

●—●— $P_{\parallel}$

○—○— $P_{\perp}$

●– –●– α

Diskussion der Ergebnisse.

Zur Beurteilung ihrer Beziehungen sind Polarisationsgrade und Absorptionskoeffizienten in den Abbildungen 4-7 in bezug auf eine gemeinsame Wellenlängenabszisse aufgetragen. Betrachtet man zuerst einmal die Wellenlängenabhängigkeit des Polarisationsgrades bei den verschiedenen Substanzen für sich allein, so wird man feststellen müssen, dass diese Funktionen gegenüber den von Wawilow und auch noch Mitra gefundenen ihre Allgemeinheit eingebüsst haben. Sie unterscheiden sich nicht unbedeutend in der Breite und im Verlaufe des negativen Kurvenabschnittes. Wenn schon dieser Befund die Meinung bekräftigt, dass die Ursachen bei den Besonderheiten der Substanzen zu suchen seien, so zeigt nun ferner ein Vergleich mit den Absorptionsspektren, dass das den Kurven trotz allem Gemeinsame auch einer Gemeinsamkeit der Substanzen entspricht. Denn den beiden Maximis der Polarisationsgrade entsprechen auch zwei Absorptionsmaxima, und es ist deutlich, dass die ersteren mit den letzteren verbunden sind, da sie bei den verschiedenen Stoffen in gleichem Masse auseinandertreten oder zusammenrücken. Der vermutete Zusammenhang zwischen den beiden Kurven, von allerdings noch unbestimmter Art, ist dennoch nicht zu leugnen.

Im kurzwelligen Gebiet steigt die Absorption jedesmal wesentlich früher an als der Polarisationsgrad p, und im Langwelligen verringert sich p viel langsamer als der Absorptionskoeffizient a. Ein Abfallen von p auf der roten Seite der langwelligen Absorptionsbande, also im Gebiet der antistokes'schen Fluoreszenz geht aus den Messungen nicht mit genügender Sicherheit hervor. Man kann sagen, dass im Bereich der ersten Absorptionsbande p nahezu konstant sei. Am besten trifft dies bei Eosin zu. Die negativen p-Werte fallen in das Anlaufsgebiet der zweiten Absorptionsbande, in dem sich bei allen drei Substanzen deutlich ein Sekundärmaximum erkennen lässt. Bei der vierten Substanz Aesculin liegt dieses Gebiet ausserhalb des Messbereiches. Bei Eosin und Rhodamin B fällt dieses Nebenmaximum sehr genau zusammen mit dem einen der beiden Minima oder negativen Maxima von p. Bei Fluoreszein fehlt gerade dieses Minimum, was aber auch mit dem Fehlen eines geeignet gelegenen Messpunktes erklärt werden kann. Die schwache Senkung, die den Anstieg der Absorption im Ultravioletten in allen drei Fällen unterbricht, verdient ernst genommen zu werden wegen des jähen Umschlages der Polarisation, der stets an eben dieser Stelle eintritt.

Zusammenfassend kann man aus den Ergebnissen folgende Schlüsse ziehen. Ein Zusammenhang zwischen dem Verlauf des Polarisationsgrades und dem Verlauf der Absorption ist vorhanden. Man muss im Farbstoffmolekül mehrere absorbierende Zentren annehmen, die auf verschiedene Weise ihre Energie an das emittierende Zentrum übertragen können. Dass dies letztere immer dasselbe sei, muss man nach den Untersuchungen über die Unabhängigkeit der Emissionsbande von den Erregerfrequenzen annehmen. Die

einfache langwellige Absorptionsbande kann unter Vernachlässigung der kleinen spektralen Verschiebung als eine Umkehrung der Emissionsbande angesehen werden[19], d.h. absorbierendes und emittierendes Zentrum sind hier identisch. Die breite und mehrköpfige Absorptionsbande im Ultravioletten ist in mindestens zwei Banden aufzulösen. Die ihnen entsprechenden beiden neuen Oszillatoren müssen mit dem ersten so gekoppelt sein, dass sie ihre Energie nur an die parallel bezw. senkrecht zu ihnen selbst gerichteten Emissions-Oszillatoren übertragen können. Die verschiedenen Banden überlappen sich stark, wodurch vielleicht die stetigen Uebergänge zwischen positiver und negativer Polarisation und, dass die Depolarisation z.T. schon innerhalb der ersten Absorptionsbande beginnt, zu erklären wäre.

Diese Annahmen erscheinen noch ziemlich ad hoc erfunden und beschreiben die Tatsachen nur sehr allgemein, so kann z.B. den zwei Spitzen im negativen Teil der p-Kurven noch nicht Rechnung getragen werden. Aber es lohnt sich vielleicht doch, mit solchen Vorstellungen weiterzuarbeiten und den Versuch zu machen, auch hinsichtlich anderer Fluoreszenzeigenschaften die einzelnen Prozesse zu trennen.

Diese Arbeit wurde begonnen auf Veranlassung und unter der Leitung von Herrn Prof.P.Pringsheim, dem ich für sein auch später anhaltendes Interesse und die Ueberlassung zahlreicher Hilfsmittel ausserordentlich dankbar bin. Ebenso danke ich Herrn Dr.W.Orthmann, mit dessen freundlicher Unterstützung die Arbeit zu Ende geführt werden konnte. Für die Ueberlassung der Institutsmittel schulde ich den Herren Direktoren, Prof.Nernst und Prof.Wehnelt, grossen Dank. Sehr verpflichtet hat mich Herr A.F.Turner, der mir stets bereitwilligst mit in seinem Besitz befindlichen optischen Gegenständen aushalf.

19) Jablonski, A.: Zs.f.Phys. 73, 460, 1931.

Lebenslauf

Am 20.7.1910 wurde ich in Jena als Sohn des jetzigen Universitätsprofessors Eberhard Grisebach und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Spengler, geboren. Von meinem vierten Lebensjahr an wuchs ich im grosselterlichen Hause in Davos (Schweiz) auf und erhielt dort meine gesamte Schulausbildung auf der Deutschen Auslandsschule Fridericianum. In der humanistischen Abteilung derselben Anstalt legte ich im Frühling 1928 meine Reifeprüfung ab. Daraufhin besuchte ich zum Studium der Physik die Universitäten Jena, Freiburg, Kiel und Berlin. Am Physikalischen Institut der Universität Berlin, wo ich die letzten 6 Semester praktisch arbeiten durfte, waren meine einflussreichsten Lehrer: Herr Prof.P.Pringsheim, Herr Dr.W.Orthmann und Herr Prof.M.Czerny.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7